

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-297156

(43)Date of publication of application : 24.10.2000

(51)Int.Cl.

C08J 3/03
C08J 3/075
C08G 18/10
C08G 59/42
C08G 59/50
C08G 59/54
C08G 59/66
// C08L 63:00
C08L 75:04
C08L101:00

(21)Application number : 11-106956

(71)Applicant : SANYO CHEM IND LTD

(22)Date of filing : 14.04.1999

(72)Inventor : GYOTOKU HIROAKI
DATE MASASHI

(54) TRUE-SPHERE RESIN PARTICLE DISPERSION AND PREPARATION THEREOF

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method for stably preparing a true-sphere resin particle dispersion showing a sharp particle size distribution in a wide average particle size range of from a submicron meter to several hundred micron meters.

SOLUTION: In a method for preparing a resin particle dispersion (E), wherein a liq. dispersion phase (X) comprising a resin precursor (A) is dispersed into a dispersant (Y) which does not dissolve (A), followed by reaction with a curing agent (B), (X) is dispersed into (Y) through a porous body having pores with a pore size distribution ϵ of 0-1, the ϵ being described in the following equation: $\epsilon = (\phi_{90} - \phi_{10}) / \phi_{50}$ (where the ϕ_{90} , ϕ_{10} and ϕ_{50} are each a pore size when the cumulative amt. in the relative cumulative pore size distribution curve is 90%, 10% or 50%).

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2000-297156
(P2000-297156A)

(43) 公開日 平成12年10月24日 (2000. 10. 24)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード (参考)
C 0 8 J 3/03	C E Z	C 0 8 J 3/03	4 F 0 7 0
	C F C	C 0 8 G 18/10	4 J 0 3 4
	C F F	59/42	4 J 0 3 6
3/075	C E Z	59/50	
C 0 8 G 18/10		59/54	

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 11 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平11-106956

(22) 出願日 平成11年4月14日 (1999. 4. 14)

(71) 出願人 000002288

三洋化成工業株式会社

京都府京都市東山区一橋野本町11番地の1

(72) 発明者 行徳 宏明

京都市東山区一橋野本町11番地の1 三洋
化成工業株式会社内

(72) 発明者 伊達 雅志

京都市東山区一橋野本町11番地の1 三洋
化成工業株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 真球状樹脂粒子分散物の製造方法および分散物

(57) 【要約】

【課題】 サブミクロン～数百ミクロンの広い平均粒子径範囲において、粒子径分布のシャープな真球状樹脂粒子分散物を安定に製造する方法を提供する。

【解決手段】 樹脂前駆体 (A) からなる液状の分散相 (X) を、(A) を溶解しない分散媒 (Y) 中に分散させ、硬化剤 (B) と反応させて樹脂粒子分散物 (E) を製造する方法において、(X) を下記式で表される細孔径分布 ε が 0～1 の細孔を有する多孔体を通過させて (Y) 中に分散させることを特徴とする。

$$\varepsilon = (\phi 90 - \phi 10) / \phi 50$$

【式中、 $\phi 90$ 、 $\phi 10$ および $\phi 50$ は、それぞれ相対累積細孔分布曲線における累積量が 90%、10% および 50% のときの細孔径である。】

【特許請求の範囲】

【請求項1】 樹脂前駆体（A）からなる液状の分散相（X）を、（A）を溶解しない分散媒（Y）中に分散させ、硬化剤（B）と反応させて樹脂粒子分散物（E）を製造する方法において、（X）を下記式で表される細孔径分布 ε が0～1の細孔を有する多孔体を通して（Y）中に分散させることを特徴とする真球状樹脂粒子分散物の製造方法。

$$\varepsilon = (\phi 90 - \phi 10) / \phi 50$$

【式中、 $\phi 90$ 、 $\phi 10$ および $\phi 50$ は、それぞれ相対累積細孔分布曲線における累積量が90%、10%および50%のときの細孔径である。】

【請求項2】 該多孔体が0.01～100 μm の細孔径を有する請求項1記載の製造方法。

【請求項3】 （X）および（Y）をそれぞれ連続供給して（E）を連続的に製造するに際し、（Y）を脈動を与えつつ供給しながら（X）を供給する請求項1または2記載の製造方法。

【請求項4】 （A）がイソシアネート基末端ウレタンプレポリマーであり、（B）がポリアミン類もしくはそのケチミン化物、多価アルコール類、ポリチオール類およびアミノアルコール類からなる群から選ばれる少なくとも1種である請求項1～3のいずれか記載の製造方法。

【請求項5】 （A）がポリエポキシ化合物であり、（B）がポリアミン類もしくはそのケチミン化物、ポリカルボン酸無水物、ポリアミドポリアミン、ポリチオール類、イミダゾール類およびポリオキサゾリン類からなる群から選ばれる少なくとも1種である請求項1～3のいずれか記載の製造方法。

【請求項6】 樹脂前駆体（A）からなる液状の分散相（X）を、（A）を溶解しない分散媒（Y）中に分散させ、硬化剤（B）と反応させてなる樹脂粒子分散物（E）において、樹脂粒子の平均粒子径が0.01～500 μm で、且つ下記式で示される粒子径分布 $\varepsilon 1$ が1以下であることを特徴とする真球状樹脂粒子分散物。

$$\varepsilon 1 = (D 90 - D 10) / D 50$$

【式中、D 90、D 10およびD 50は、それぞれ相対累積粒子径分布曲線における累積量が90%、10%および50%のときの粒子径である。】

【請求項7】 樹脂粒子が熱可塑性ポリウレタン樹脂粒子である請求項8記載の分散物。

【請求項8】 請求項6または7記載の分散物から分散媒（Y）を除去してなる真球状樹脂粒子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は真球状樹脂分散物の製造方法に関する。更に詳しくは、幅広い粒子径範囲において粒子径分布がシャープな真球状樹脂分散物の製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 従来から、真球状の樹脂分散物の製造方法としては、懸濁重合法、乳化重合法、樹脂溶液を機械分散または乳化する方法等が知られており、これらの方法を用いて、その用途において必要な樹脂物性を満足すると同時に、必要な目標粒子径の樹脂粒子を得る試みがなされてきた。目標とする粒子径は、サブミクロンの微細粒子の領域から数百 μm の比較的大粒子径の領域まで、その使用用途に応じた粒子径が必要とされる。

【0003】 上述の方法は、サブミクロン～数十ミクロンの樹脂粒子の製造に従来より広く用いられている方法である。しかしながら、これらの方法は、①粒子径分布のシャープ化が十分とは言えず、特に粒子径が百ミクロン以上でかつ粒子径分布がシャープな樹脂粒子の製造が困難である；②懸濁重合法等では、使用可能な材料がラジカル重合性モノマーに制限される；等の欠点を有している。これらの欠点を改善するものとして、本出願人はさきに樹脂前駆体であるイソシアネート基末端ウレタンプレポリマーを水系分散媒中に分散し、これを鎖伸長反応させることにより真球状のポリウレタン樹脂粒子を得る方法を提案した（特開平8-120041号公報）。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、上記の方法は、粒子径および粒子径分布の制御にかなりの効果はあるものの、粒子径分布のシャープさの点で未だ十分とはいえない。本発明は、数十 μm 以上、特に百 μm を越えるような大粒子径の真球状樹脂粒子において、粒子径分布のシャープ化を図り、更には、サブミクロン～数百ミクロンの広い粒子径範囲において、粒子径分布のシャープな真球状樹脂粒子分散物の製造方法を提供することを目的とする。

【0005】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは、上記課題を解決する方法について鋭意検討した結果、本発明に到達した。すなわち本発明は、樹脂前駆体（A）からなる液状の分散相（X）を、（A）を溶解しない分散媒

（Y）中に分散させ、硬化剤（B）と反応させて樹脂粒子分散物（E）を製造する方法において、（X）を下記式で表される細孔径分布 ε が0～1の細孔を有する多孔体を通して（Y）中に分散させることを特徴とする真球状樹脂粒子分散物の製造方法（第一発明）；

$$\varepsilon = (\phi 90 - \phi 10) / \phi 50$$

【式中、 $\phi 90$ 、 $\phi 10$ および $\phi 50$ は、それぞれ相対累積細孔分布曲線における累積量が90%、10%および50%のときの細孔径である。】

樹脂前駆体（A）からなる液状の分散相（X）を、

（A）を溶解しない分散媒（Y）中に分散させ、硬化剤（B）と反応させてなる樹脂粒子分散物（E）において、樹脂粒子の平均粒子径が0.01～500 μm で、且つ下記式（2）で示される粒子径分布 $\varepsilon 1$ が1以下で

あることを特徴とする真球状樹脂粒子分散物（第二発明）：

$$\varepsilon_1 = (D_{90} - D_{10}) / D_{50} \quad (2)$$

【式中、 D_{90} 、 D_{10} および D_{50} は、それぞれ相対累積粒子径分布曲線における累積量が90%、10%および50%のときの粒子径である。】ならびに、該分散物から分散媒（Y）を除去してなる真球状樹脂粒子（第三発明）である。

【0006】

【発明の実施の形態】本発明において、粒子径分布のシャープな真球状樹脂分散物を得るためには、多孔体の細孔の細孔径分布が重要である。細孔径分布 ε は、多孔体の相対累積細孔分布曲線において、「相対累積細孔径分布曲線において累積量が10%のときの細孔径（ ϕ_{10} ）」、「相対累積細孔径分布曲線において累積量が90%のときの細孔径（ ϕ_{90} ）」、および「相対累積細孔径分布曲線において累積量が50%のときの細孔径（ ϕ_{50} ）」から、下式により定義できる。

$$\varepsilon = (\phi_{90} - \phi_{10}) / \phi_{50}$$

該細孔径分布 ε は、通常0～1、好ましくは0.5以下、さらに好ましくは0.2以下である。 ε が1を越える場合は、本発明の目的である粒子径分布のシャープな樹脂粒子を得ることができない。なお、多孔体の相対累積細孔分布曲線は、通常、水銀圧入式のポロシメーターで測定される。

【0007】このような要件を満たす多孔体としては、貫通細孔であって、上記範囲内の細孔径分布 ε を有する多孔ノズル、多孔板および円筒状の多孔質膜などが挙げられる。その材質は（X）を圧入する際の圧力に対し充分耐える機械強度を有し、且つ分散相および連続相のいずれにも溶解または膨潤せず化学的に安定であればとくに限定されず、無機、有機のいずれでもよい。該多孔体としては、例えば、金属製のノズル、テフロン製の円筒に細孔を多数あけたもの、特公昭62-25618号公報、特開昭61-40841号公報等に開示されているような多孔質ガラスを膜状に成形したものなどが挙げられる。

【0008】本発明の真球状樹脂分散体（E）の樹脂の平均粒子径（ D_1 ）は、樹脂前駆体（A）の種類、分散相（X）の粘度、連続相（Y）の種類等の条件を考慮した上で、多孔体の細孔径を適宜選択することで、所望の粒子径にコントロールすることができるが、細孔径としては、通常0.01～100 μm 、好ましくは0.01～30 μm であり、本発明の効果を最大限に発揮するには、細孔径は5～30 μm であることがさらに好ましい。これにより、本発明の目的の一つである大粒子径（平均粒子径が数十 μm ～数百 μm ）の真球状樹脂粒子を得ることが可能となる。このような条件を満足する多孔体として特に好ましいものは、上述の多孔質ガラスを使用したSPG膜またはMPG膜と呼ばれるものであ

る。

【0009】本発明の方法が適用される樹脂としては、樹脂前駆体（A）と硬化剤（B）との重付加反応により形成される樹脂、たとえばポリウレタン樹脂およびエポキシ樹脂等が挙げられる。

【0010】上記ポリウレタン樹脂の前駆体としてはイソシアネート基末端ウレタンプレポリマー（A1）が用いられ、エポキシ樹脂の前駆体としてはポリエポキシ化合物（A2）が用いられる。

【0011】上記（A1）は、過剰当量の有機ポリイソシアネート（a1）と、数平均分子量が500～10,000の高分子ジオール（a2）および必要により低分子ジオール（a3）とから誘導されるイソシアネート基末端ウレタンプレポリマーである。

【0012】有機ポリイソシアネート（a1）としては、炭素数（NCO基中の炭素を除く、以下同様）2～18の脂肪族ジイソシアネート〔エチレンジイソシアネート、テトラメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート（HDI）、ドデカメチレンジイソシアネート、2,2,4-トリメチルヘキサレンジイソシアネート、リンジイソシアネートなど〕；炭素数4～15の脂環式ジイソシアネート〔イソホレンジイソシアネート（IPDI）、ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート（水添MDI）、シクロヘキシルレンジイソシアネート、メチルシクロヘキシルレンジイソシアネート（水添TDI）など〕；炭素数6～20の芳香族ポリイソシアネート〔1,3-および/または1,4-フェニレンジイソシアネート、2,4-および/または2,6-トリレンジイソシアネート（TDI）、2,4'-および/または4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート（MDI）など〕；炭素数8～12の芳香族脂肪族ジイソシアネート〔キシリレンジイソシアネート（XDI）、 α , α , α' , α' -テトラメチルキシリレンジイソシアネート（TMXDI）など〕；これらのジイソシアネートの変性物（カーボジイミド基、ウレトジオン基、ウレトイミン基、ウレア基、ビュレット基、イソシアヌレート基、ウレタン基等を有する変性物など）；およびこれらの2種以上の併用が挙げられる。これらのうち好ましいものは、HDI、IPDI、水添MDI、XDIおよびTMXDIであり、特に好ましいものはHDI、IPDIおよび水添MDIである。

【0013】高分子ジオール（a2）としては、ポリエステルジオール、ポリエーテルジオール、ポリエーテルエステルジオールおよびこれらの2種以上の混合物が挙げられる。

【0014】ポリエステルポリオールとしては、例えば①低分子ジオールとジカルボン酸もしくはそのエステル形成性誘導体との縮合重合による縮合ポリエステルジオール；②低分子ジオールを出発物質としてラクトンモノマーを開環重合させて得られるポリラクトンジオール；

③縮合ポリエステルジオールにラクトンモノマーを開環重合させて得られるポリエステルポリラクトンジオール；④低分子ジオールと炭酸エステル（炭酸ジメチル、エチレンカーボネート等）との縮合重合によるポリカーボネートジオール；およびこれらの2種以上の混合物が挙げられる。

【0015】上記①、②または④における低分子ジオールとしては、炭素数2～12またはそれ以上の脂肪族ジオール類〔直鎖ジオール（エチレングリコール、1, 4-ブタンジオール、1, 6-ヘキサジオール、1, 9-ノナンジオールなど）、分岐鎖を有するジオール（プロピレングリコール、ネオペンチルグリコール、3-メチル-1, 5-ペンタンジオール、2, 2-ジエチル-1, 3-プロパンジオール、1, 2-, 1, 3-もしくは2, 3-ブタンジオールなど）；分子量500未満のポリアルキレン（炭素数2～4）グリコール（ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリオキシテトラメチレングリコールなど）；環状基を有するジオール類（たとえば特公昭45-1474号公報記載のもの、例えば1, 4-シクロヘキサジメタノール、水添ビスフェノールA、m-またはp-キシレングリコールなど）；これらのアルキレン（炭素数2～4）オキサイド低モル付加物（分子量500未満）；多価フェノール類〔単環2価フェノール類（カテコール、ハイドロキノンなど）、ビスフェノール類（ビスフェノール、ビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノールSなど）など〕のアルキレン（炭素数2～4）オキサイド低モル付加物（分子量500未満）；およびこれらの2種以上の混合物が挙げられる。

【0016】また、上記低分子ジオールと共に必要により3価以上のポリオール（トリメチロープロパン、グリセリン等）を併用してもよい。該3価以上のポリオールを併用する場合のその量は、低分子ポリオール中5モル%以下である。

【0017】上記①におけるジカルボン酸もしくはそのエステル形成性誘導体としては、炭素数2～12の脂肪族ジカルボン酸（コハク酸、アジピン酸、セバシン酸、グルタル酸、アゼライン酸、マレイン酸、フマル酸など）、炭素数8～15の芳香族ジカルボン酸（フタル酸、テレフタル酸、イソフタル酸など）、これらのエステル形成性誘導体〔無水物、低級アルキル（炭素数1～4）エステルなど〕およびこれらの2種以上の併用などが挙げられる。好ましいものはアジピン酸、テレフタル酸およびイソフタル酸である。また、上記ジカルボン酸と共に必要によりカルボン成分中5モル%を越えない量の3価以上の多価カルボン酸を併用してもよい。このような多価カルボン酸としては、炭素数9～20の芳香族ポリカルボン酸〔（無水）トリメリット酸、（無水）ピロメリット酸など〕などが挙げられる。

【0018】上記②または③におけるラクトンモノマー

としては、炭素数4～15またはそれ以上のラクトン、例えば γ -ブチロラクトン、 ϵ -カプロラクトン、 γ -バレロラクトンおよびこれらの2種以上の併用が挙げられる。

【0019】好ましいポリエステルポリオールの具体例としては、ポリネオペンチルアジペートジオール、ポリエチレンアジペートジオール、ポリエチレンブチレンアジペートジオール、ポリブチレンヘキシレンアジペートジオール、ポリ-3-メチルペンタンアジペートジオール、ポリブチレンイソフタレートジオール、ポリ（ジエチレングリコール）テレフタレートジオール、ポリカプロラクトンジオール、ポリヘキサメチレンカーボネートジオールなどが挙げられる。

【0020】上記ポリエーテルジオールとしては、2個の活性水素原子を有する化合物（たとえば前記低分子ジオール、2価のフェノール類、アミン類など）にアルキレンオキサイドが付加した構造の化合物が挙げられる。

【0021】上記アミン類としては、炭素数1～18またはそれ以上のアルキルもしくはアルケニルアミン、シクロヘキシルアミン、アニリン、ピペラジンなどが挙げられる。

【0022】上記アルキレンオキサイドとしては、エチレンオキサイド（EO）、プロピレンオキサイド（PO）、1, 2-, 1, 3-, 1, 4-もしくは2, 3-ブチレンオキサイド、ステレンオキサイド、炭素数5～10またはそれ以上の α -オレフィンオキサイド、エピクロロヒドリンおよびこれらの2種以上の併用系（ブロックおよび/またはランダム付加）が挙げられる。好ましいものはEO、PO、1, 4-ブチレンオキサイドおよびこれらの2種以上の併用である。

【0023】ポリエーテルジオールのうち好ましいものは、低分子ジオールにアルキレンオキサイドが付加したものおよびポリテトラメチレンエーテルグリコールであり、さらに好ましいものはネオペンチルグリコールにPOが付加したものである。

【0024】また、ポリエーテルエステルジオールとしては、上記ポリエーテルジオールの1種以上と前記ポリエリエステルジオールの原料として例示したジカルボン酸もしくはそのエステル形成性誘導体の1種以上とを縮重合させて得られるものが挙げられる。

【0025】該（a2）の数平均分子量は通常500～10,000、好ましくは800～5,000、さらに好ましくは1,000～3,000である。数平均分子量が500未満では得られる樹脂の性能（強度、ソフト感等）が不十分となり、10,000を越えると分散相（X）の粘度が高くなりすぎ分散が不安定となる。

【0026】該（a2）と共に必要により使用される低分子ジオール（a3）としては、前記ポリエステルジオールの出発物質として例示した化合物が使用できる。該（a3）として好ましいものは脂肪族ジオールである。

(a3)を併用する場合のその量は、ポリオール成分全量に基づいて通常50モル%以下、好ましくは0.5~30モル%である。

【0027】イソシアネート基末端ウレタンプレポリマー(A1)を形成する際の(a1)のイソシアネート基と(a2)および(a3)の水酸基との当量比(NCO/OH)は、通常1~3、好ましくは1.3~2.5である。また、(A1)の遊離イソシアネート基含量は通常1~10質量%、好ましくは3~6質量%である。

【0028】該(A1)と反応させてポリウレタン樹脂粒子を形成させるために用いられる硬化剤(B1)としては、鎖伸長剤または架橋剤、たとえば水、ポリアミン類、ポリアミン類のケチミン化物、多価アルコール類、ポリチオール類、アミノアルコール類、アミノカルボン酸およびこれらの2種以上の併用が挙げられる。

【0029】ポリアミン類としては、ジアミン〔炭素数2~12の脂肪族ジアミン(例えばエチレンジアミン、プロピレンジアミン、1,6-ヘキサレンジアミンなど)、炭素数4~15の脂環族ジアミン(例えば4,4'-ジアミノジシクロヘキシルメタン、4,4'-ジアミノ-3,3'-ジメチルジシクロヘキシル、1,4-ジアミノシクロヘキサン、イソホロンジアミンなど)、炭素数6~15の芳香環含有ジアミン(例えばフェニレンジアミン、ジアミノトルエン、ジエチルトルエンジアミン、キシリレンジアミン、 α, α, α' - α' -テトラメチルキシリレンジアミンなど)、複素環式ジアミン(例えばピペラジンなど)など〕; 3~6価またはそれ以上のポリアミン〔ポリアルキレン(炭素数2~4)ポリアミン(例えばジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、ジプロピレントリアミン、トリエチレンテトラミン、テトラエチレンペンタミンなど)、ポリエチレンイミン(重合度3~10またはそれ以上)など〕およびこれらの2種以上の併用が挙げられる。

【0030】ポリアミン類のケチミン化物としては、上記ポリアミン類のアミノ基の一部または全部をケトン類(例えばアセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノンなど)と反応させてケチミン化した化合物が挙げられる。ケトン類のうち好ましいものはアセトンおよびメチルエチルケトンである。ケチミン化合物を合成する方法としては特に限定されず公知の方法を用いてよく、例えば、アミン類と過剰量のケトン類の混合物を加熱し、必要により生成した水を除去する方法が例示できる。上記ケチミン化の反応率は、アミノ基のモル数を基準として、通常20%以上、好ましくは50~100%、更に好ましくは80~100%である。

【0031】多価アルコール類としては、前記ポリエステルポリオールの原料に例示した低分子ジオールおよびトリオールのほかに、4~6価またはそれ以上の多価ア

ルコール(例えばペンタエリスリトール、ジグリセリン、ソルビトールなど)、3級アミノ基を有するアルコール〔例えばトリエタノールアミン、トリイソプロパノールアミン、N, N, N', N'-テトラキス(ヒドロキシエチル)エチレンジアミンなど〕などが挙げられる。

【0032】ポリチオール類としては、例えば上記多価アルコールにアルカリの存在下で硫化水素を反応させて水酸基をメルカプト基に置換した化合物が挙げられる。

【0033】アミノアルコールとしては、炭素数2~12のモノまたはジアルカノールアミン(例えばモノエタノールアミン、ジエタノールアミン、ジイソプロパノールアミン、N-ヒドロキシエチルアニリンなど)などが挙げられる。

【0034】アミノカルボン酸としては、炭素数2~12またはそれ以上のアミノカルボン酸(例えばアミノプロピオン酸、アミノカプロン酸など)などが挙げられる。

【0035】これら(B1)として例示したもののうち好ましいものは、脂環族ジアミン、脂肪族ジアミンおよびこれらのケチミン化物であり、特に好ましいのはイソホロンジアミン、1,6-ヘキサレンジアミンおよびこれらのケチミン化物である。(B1)として2官能のものをを用いた場合は熱可塑性ポリウレタン樹脂粒子が得られ、3官能以上のものをを用いた場合は通常三次元架橋したポリウレタン樹脂粒子が得られる。

【0036】上記ポリウレタン樹脂の形成反応において、イソシアネート基末端ウレタンプレポリマー(A1)のイソシアネート基1当量に対する(B1)の当量比は、通常0.5~2当量、好ましくは0.7~1.5当量、さらに好ましくは0.8~1.2当量である。

【0037】該(B1)とともに必要により反応停止剤〔モノアルコール(メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノールなど)、モノアミン(モノエチルアミン、モノブチルアミン、ジブチルアミンなど)、アルカノール(炭素数2~4)アミン(モノエタノールアミン、ジエタノールアミンなど)など〕を用いることができる。該反応停止剤の使用量は(A1)のイソシアネート基1当量に対して通常0~0.2当量、好ましくは0.05~0.15当量である。

【0038】本発明において、エポキシ樹脂の前駆体であるポリエポキシ化合物(A2)としては、芳香族系、脂環族系、脂肪族系および複素環系のポリエポキシ化合物が挙げられる。

【0039】芳香族系ポリエポキシ化合物としては、多価フェノールのポリグリシジルエーテル体およびポリグリシジル芳香族ポリアミンが挙げられる。多価フェノールのポリグリシジルエーテル体としては、ビスフェノール類(ビスフェノールF、ビスフェノールA、ビスフェノールB、ビスフェノールAD、ビスフェノールS、テ

トラブロモビスフェノールA、テトラクロロビスフェノールA、4, 4'-ジヒドロキシビフェニル、オクタクロロ-4, 4'-ジヒドロキシビフェニルなどのジグリシジルエーテル；単環2価フェノール（カテコール、レゾルシノール、ハイドロキノンなど）のジグリシジルエーテル；単環3価フェノール（ピロガロールなど）のトリグリシジルエーテル；多核2価フェノール（1, 5-ジヒドロキシナフタレンなど）のジグリシジルエーテル；フェノールまたはクレゾールノボラック樹脂のポリグリシジルエーテル体；ビスフェノールA 2モルとエピクロロヒドリン3モルとの反応から得られるジグリシジルエーテル体；フェノールとグリオキサール、グルタルアルデヒドまたはホルムアルデヒドとの縮合反応によって得られるポリフェノールのポリグリシジルエーテル体；レゾルシンとアセトンの縮合反応によって得られるポリフェノールのポリグリシジルエーテル体などが挙げられる。また、トリレンジイソシアネートまたはジフェニルメタンジイソシアネートとグリシドールの付加反応によって得られるジグリシジルウレタン化合物およびビスフェノール類のアルキレンオキシド（エチレンオキシドまたはプロピレンオキシド）付加物のジグリシジルエーテル体も含まれる。ポリグリシジル芳香族ポリアミンとしては、N, N'-ジグリシジルアニリンおよびN, N', N'-テトラグリシジルジフェニルメタンジアミンが挙げられる。

【0040】脂環族系ポリエポキシ化合物としては、ビニルシクロヘキセンジオキシド、リモネンジオキシド、ジシクロペンタジエンジオキシド、ビス（2, 3-エポキシシクロペンチル）エーテル、エチレングリコールビスエポキシジシクロペンチルエーテル、3, 4-エポキシ-6-メチルシクロヘキシルメチル-3', 4'-エポキシ-6'-メチルシクロヘキサノールボキシレート、ビス（3, 4-エポキシ-6-メチルシクロヘキシルメチル）アジペート、ビス（3, 4-エポキシ-6-メチルシクロヘキシルメチル）ブチルアミンなどが挙げられる。また、脂環族系ポリエポキシ化合物には、前記芳香族系ポリエポキシ化合物の核水素化物も含まれる。

【0041】脂肪族系ポリエポキシ化合物としては、脂肪族多価アルコール類のポリグリシジルエーテル体、多価脂肪酸のポリグリシジルエステル体、およびポリグリシジル脂肪族アミンが挙げられる。多価脂肪族アルコールのポリグリシジルエーテル体としては、2~6価またはそれ以上の多価アルコール類〔エチレングリコール、プロピレングリコール、グリセリン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ソルビトール、ポリグリセリン、これらのポリオキシアリケン（炭素数2~4）エーテルなど〕のポリグリシジルエーテル；グリシジル（メタ）アクリレートを構成単位として含むビニル系（共）重合体（数平均分子量が500~10,000またはそれ以上）などが挙げられる。多価脂肪酸のポリ

グリシジルエステル体としては、2~3価またはそれ以上の脂肪族ポリカルボン酸（コハク酸、アジピン酸、アゼライン酸、ドデカン二酸など）のジグリシジルエステル体が挙げられる。ポリグリシジル脂肪族アミンとしては、例えばN, N, N', N'-テトラグリシジルヘキサメチレンジアミンなどが挙げられる。

【0042】複素環系ポリエポキシ化合物としては、例えばトリスグリシジルメラミンなどが挙げられる。

【0043】これらのうち、好ましいのものはビスフェノール類のジグリシジルエーテルおよび脂肪族多価アルコールのポリグリシジルエーテルである。該（A2）のエポキシ当量は、通常100~3,000、好ましくは200~1,000である。また、エポキシ基の数は通常2~6またはそれ以上である。

【0044】（A2）と反応させてエポキシ樹脂を形成させるために用いられる硬化剤（B2）としては、前記（B1）に例示したポリアミン類、そのケチミン化物およびポリチオール類のほかに、炭素数4~15またはそれ以上のポリカルボン酸無水物（無水コハク酸、無水フタル酸、テトラヒドロ無水コハク酸、ドデセニル無水コハク酸、無水トリメリット酸、無水ピロメリット酸、メチルシクロヘキセンジカルボン酸無水物など）；ポリアミドポリアミン〔例えば重合脂肪酸（ダイマー酸）と過剰当量の（ポリ）アルキレンポリアミン（エチレンジアミン、ジエチレントリアミン等）との重縮合物など〕；イミダゾール類（2-メチルイミダゾール、2-エチル-4-メチルイミダゾール、2-フェニルイミダゾールなど）；ポリオキサゾリン類〔例えばN-ヒドロキシアリル（炭素数1~30）オキサゾリジンとポリイソシアネートとの反応物、N-ヒドロキシアリル（炭素数1~30）オキサゾリジンとポリカルボン酸（コハク酸、アジピン酸、フタル酸等）とのエステルなど〕；およびこれらの2種以上の併用が挙げられる。

【0045】（B2）の使用量は、（A2）のエポキシ基1当量に対して通常0.5~1.5当量、好ましくは0.7~1.2当量である。

【0046】（A2）と（B2）の反応を促進する目的でエポキシ樹脂に通常用いられる硬化促進剤を使用することができる。このような硬化促進剤としては、リン系化合物（例えばトリフェニルホスフィン、トリフェニルホスファイトなど）；イミダゾール類（例えば2-メチルイミダゾール、2-フェニルイミダゾールなど）；第三アミン類〔例えば2-（ジメチルアミノメチル）フェノール、2, 4, 6-トリス（ジメチルアミノメチル）フェノール、ベンジルジメチルアミン、1, 8-ジアザビシクロ（5, 4, 0）ウンデセン-7〕などが挙げられる。硬化促進剤の使用量は、（A2）と（B2）の合計質量に基づいて通常5質量%以下、好ましくは0.1~3質量%である。

【0047】本発明の方法において、樹脂前駆体（A）

は、必要により有機溶剤(C)で希釈および/または加熱温調[温度T1:分散時の分散相(X)の温度に相当]して分散相(X)の粘度等を調整してもよい。上記(C)としては、例えば、エステル系溶剤(酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル等)、ケトン系溶剤(アセトン、メチルエチルケトン等)、炭化水素系溶剤(ベンゼン、トルエン、キシレン、シクロヘキサン、n-ヘキサン、n-ヘプタンなど)などが挙げられる。

【0048】分散媒(Y)が水性媒体である場合のより好ましい(C)としては、温度T1における水に対する溶解度が5g以上の有機溶剤(c1)、例えば酢酸エチル、メチルエチルケトン、アセトンおよびこれらの2種以上の混合物が挙げられる。ここで、溶解度は100gの水に対する溶解度を表す。該(c1)に加えて、さらに温度T1における水に対する溶解度が5g未満の有機溶剤(c2)、例えばトルエン、キシレン、n-ヘキサン、n-ヘプタンなどを併用することにより、より安定な真球状樹脂分散物を得ることができる。

【0049】(C)の使用量は、分散相(X)の質量基準で、(c1)の場合は通常0~50質量%、好ましくは10~40質量%であり、(c2)の場合は通常0~15質量%、好ましくは1~10質量%である。

【0050】本発明において、(X)の温度T1は、通常20~100℃、好ましくは30~75℃である。T1を上記範囲内とすることで、(A)と(B)の急激な反応を制御しながら、安定な真球状樹脂分散物を得ることができる。また、(X)の温度T1における粘度は、通常100~10000mPa・s、好ましくは200~5000mPa・sである。粘度を上記範囲とすることで、安定な真球状樹脂分散物をスムーズに得ることができる。

【0051】本発明において、分散相(X)は樹脂前駆体(A)からなるが、該(A)とともに必要により

(A)および(B)と反応性を有しない重量平均分子量1,000~50,000またはそれ以上の樹脂(d)を含有させることもできる。該(d)としては、例えばポリエステル系樹脂、変性ポリエステル系樹脂、ポリウレタン系樹脂、エポキシ系樹脂、ポリアミド系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、ポリエーテル系樹脂、ポリ(メタ)アクリル系樹脂、ポリスチレン系樹脂、ポリオレフィン系樹脂等が挙げられる。(d)を含有させる場合の(d)と(A)の質量比は、通常、0/100~95/5の範囲である。該分散相(X)には、さらに必要により従来公知の無機系あるいは有機系の樹脂用添加剤(酸化防止剤、耐光安定剤など)、可塑剤、顔料、フィラー、ブロッキング防止剤などを含有させることもできる。

【0052】本発明において、硬化剤(B)は、分散相(X)中に予め存在させておいてもよいし、(Y)中に存在させておいてもよい。また、(X)を(Y)中に分

散した後の分散物中に(B)添加してもよい。好ましくは(B)を(X)中に予め存在させる方法であり、さらに好ましくは(B)と(X)とを連続混合しながら、連続的に(Y)中に分散する方法である。

【0053】本発明で用いられる分散媒(Y)は、樹脂前駆体(A)を溶解しないものであれば特に制限はされないが、水系媒体であることがより好ましい。水系媒体としては水単独でもよいが、水と混和可能な有機溶剤、例えば、アルコール(メタノール、イソプロパノール、エチレングリコールなど)、ジメチルホルムアミド、テトラヒドロフラン、セルソルブ類(メチルセルソルブなど)、低級ケトン類(アセトン、メチルエチルケトンなど)を併用することもできる。分散媒(Y)の使用量は、分散相(X)100質量部に対して、通常50~2000質量部、好ましくは100~1000質量部である。(Y)の量を上記範囲内とすることで、安定な真球状樹脂分散物をよりスムーズに得ることができる。

【0054】上記分散媒(Y)には、分散状態の安定化の目的で必要により公知の分散剤を含有させることができる。(Y)が水系媒体の場合の好ましい分散剤としては、水溶性高分子(メチルセルロース、ポリビニルアルコール、ポリエチレングリコール、ポリアクリル酸塩類、ポリビニルピロリドンなど)、無機粉末(炭酸カルシウム粉末、リン酸カルシウム粉末、ハイドロキシアパタイト粉末、シリカ粉末など)、界面活性剤(ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、ラウリル硫酸ナトリウムなど)などが挙げられる。分散剤の使用量は、(Y)の質量基準で、通常10質量%以下、好ましくは0.001~8質量%、さらに好ましくは0.01~5質量%である。10質量%を越えると、樹脂物性に影響を及ぼす場合があり好ましくない。

【0055】本発明において、(A)と(B)の反応を制御する点から、分散相(X)の温度と同様に、分散媒(Y)の温度も重要である。(Y)の温度は、通常20~100℃、好ましくは30~75℃である。更には(Y)の温度T2を、(X)の温度T1に対して、T1±10℃の範囲とすることによりより均一な分散物を得ることができる。

【0056】本発明において、上記のようにして調製された分散相(X)を圧入して細孔を通過させることにより分散媒(Y)中に分散させ、必要により加熱反応、脱溶剤を行い、真球状樹脂粒子分散物(E)を得る。

【0057】分散相(X)を多孔体を通過させて分散媒(Y)中に分散させるに当たり、分散方式としては、バッチ式および連続式の何れもが可能であるが、本発明の効果を最大限に発揮するためには、連続式での分散がより好ましい。分散を連続で行う場合、(X)および(Y)の供給方法は、送液ポンプなどにより行えばよく、特に制限はされないが、(Y)は振動または脈動を与えつつ連続的に供給されることが好ましい。さらに好

ましいのは、脈動を与えつつ供給することである。特に、脈動を与えることにより、生成する分散物の粒子径分布をよりシャープにすることができる。(Y)に振動を与える手段としては、たとえば多孔体に(Y)が接液する直前に振動部材(板状、羽根状、スクリー状等)を設けて(Y)に往復運動を与える方法が挙げられる。振動の振幅は通常1~200mm、振動数は通常10~600回/分、好ましくは30~400回/分である。振動を付与する装置の具体例としては、たとえば特開平2-149327号公報に記載の装置等が挙げられる。また、(Y)に脈動を与える方法としては、たとえば(Y)を供給する際にプランジャー式ポンプ、ダイヤフラム式ポンプ等を用いて供給方向に対して(Y)が正方向の流れを持った状態と(Y)が静止した状態とを交互に繰り返す運動を与える方法が挙げられる。脈動の周期は通常10~600回/分、好ましくは30~400回/分である。なお、(Y)は振動と脈動の両方を与えられつつ供給されてもよい。

【0058】分散後の加熱反応は通常20~100℃、好ましくは40~95℃の温度範囲で行われる。反応時間は通常0~24時間、好ましくは2~12時間である。

【0059】このようにして得られる本発明の真球状樹脂粒子分散物(E)の樹脂粒子は、平均粒子径(D1)が0.01~500μmで、且つ粒子径分布ε1が1以下であり、広い粒子径範囲において、粒子径分布がシャープであるという特徴を有する。さらに該(E)は、従来の方法では形成が避けられなかった異形粒子(微粒子の凝集した異形物、楕円形、棒状あるいは針状に変形した異形粒子など)を含有しない。

【0060】本発明の効果を充分に発揮するためには、好ましい平均粒子径は、 $10\mu\text{m} \leq D1 \leq 300\mu\text{m}$ 、さらに好ましくは $100\mu\text{m} \leq D1 \leq 300\mu\text{m}$ である。また、好ましい粒子径分布は、ε1が0.7以下、さらに好ましくは0.5以下である。

【0061】なお、ここでいう平均粒子径(D1)、および粒子径分布ε1はレーザー回折式粒子径分布測定装置等により測定することができる。得られる相対累積粒子径分布曲線において、D1は累積量が50%のときの粒子径、D50に相当し、ε1は累積量が90%のときの粒子径D90、累積量が10%のときの粒子径D10、およびD50により、下式のように定義される。

$$\varepsilon 1 = (D90 - D10) / D50$$

【0062】本発明において、真球状樹脂粒子分散物(E)から公知の方法(濾別、洗浄、乾燥等)により分散媒(Y)を除去することにより、真球状樹脂粒子(F)を得ることができる。該(F)は、真球状で且つ粒子径分布が極めてシャープであるため、高い粉体流動性、均一な塗膜形成性等の優れた性能を示す。

【0063】本発明の真球状樹脂粒子には、必要に応じ

て公知の添加剤(顔料、染料、離型剤、滑剤、可塑剤等の改質剤、アンチブロッキング剤、カップリング剤、耐候安定剤、耐熱安定剤、難燃剤など)を含有させてもよい。これらの添加剤の使用量は、樹脂前駆体(A)に対する質量基準で通常0~40質量%の範囲で、その使用目的および効果を考慮して適宜選択される。添加剤は、分散前の段階で予め分散相(X)または分散媒(Y)中に含有させておいてもよいし、分散後に添加してもよい。また、得られる樹脂粒子に添加して粉体混合してもよい。

【0064】本発明の方法で得られる真球状樹脂粒子分散物または真球状樹脂粒子は、芯地用接着剤、スエード調塗料、ホットメルト接着剤、粉体塗料、スラッシュ成形用材料、各種充填剤、スパーサー、トナー等に好適に用いることができる。

【0065】

【実施例】以下、実施例により本発明をさらに説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。以下の記載において「部」は質量部、「%」は質量%を示す。

【0066】【樹脂前駆体(A)の製造例]

製造例1

攪拌棒および温度計をセットした反応容器に、数平均分子量2,000、ヒドロキシル価が56のポリカプロラクトンジオール[「ブラクセルL220AL」、(株)ダイセル製]2000部を投入し、3mmHgの減圧下で110℃に加熱して1時間脱水を行った。続いてイソホロンジイソシアネート(IPDI)457部を投入し、110℃で10時間反応を行い末端にイソシアネート基を含有する樹脂前駆体(A-1)を得た。該樹脂前駆体の遊離イソシアネート含量は3.6%であった。

【0067】【鎖伸長剤(B)の製造例]

製造例2

攪拌棒、冷却管、窒素導入管及び温度計をセットした4つ口フラスコに、メチルエチルケトン(以下MEK)50部を投入し、窒素導入下で攪拌しながら50℃に昇温した。ついで、イソホロンジアミン(以下IPDA)30部を投入して70℃まで昇温し、還流下で発生する水を抜きながら24時間反応した。反応後、減圧下70℃でMEKを除去した。この反応物のIPDA含有量は67%、反応率は85%であった。この反応物に更にジ-n-ブチルアミン7.0部を加え、混合して鎖伸長剤溶液(B-1)を得た。

【0068】【分散相(X)の製造例]

製造例3

樹脂前駆体(A-1)150部、酢酸エチル37.5部および鎖伸長剤溶液(B-1)15.3部を混合するとともに40℃に温調して、分散相(X-1)を得た。このときの(X-1)の粘度は1500mPa・sであった。

【0069】製造例4

製造例3において、酢酸エチルを81部用いる以外は製造例3と同様にして分散相(X-2)を得た。このときの(X-2)の粘度は300mPa・sであった。

【0070】製造例5

製造例3で得た分散相(X-1)にさらにn-ヘプタン7.5部を加えて40℃に温調し、分散相(X-3)を得た。このときの(X-3)の粘度は1400mPa・sであった。

【0071】【分散媒(Y)の製造例】

製造例5

分散剤としてポリビニルアルコール[「PVA-235」、(株)クラレ製]20部を水980部に溶解し、40℃に温調して分散媒(Y-1)を得た。

【0072】実施例1

膜分散モジュール(伊勢化学工業(株)製)に、細孔径18μm、細孔容積0.38ml/g、10φ×125mmのMPGガラス膜(伊勢化学工業(株)製)を装着した。ガラス膜内相部に無脈動ポンプで連続供給(供給速度:75g/分)される分散媒(Y-1)中に、ガラス膜外相部から分散相(X-1)を無脈動ポンプで連続供給(供給速度:7.5g/分)し、ガラス膜細孔を通過させて分散を行った。得られた分散物を、攪拌機、温度計を備えたフラスコ中に投入し、80℃まで昇温して反応を10時間行った後に、溶剤を除去して樹脂粒子分散物(E1)を得た。顕微鏡で確認したところ、すべての粒子が真球状であった。更に、(E1)を濾別、洗浄、乾燥して真球状樹脂粒子(F1)を得た。この(E1)および(F1)の評価結果を表1に示す。

【0073】実施例2

実施例1において、(Y-1)をダイアフラムポンプを用いて脈動を与えながら連続供給(ストローク数:120回/分、供給速度:75g/分)した以外は実施例1と同様の操作を行い、真球状樹脂粒子分散物(E2)を得た。この(E2)の評価結果を表1に示す。

【0074】実施例3

実施例2において、ダイアフラムポンプのストローク数を340回/分とした以外は実施例2と同様の操作を行い、真球状樹脂粒子分散物(E3)および真球状樹脂粒子(F3)を得た。この(E3)および(F3)の評価結果を表1に示す。

【0075】実施例4

実施例3において、(X-1)の供給速度を15g/分とした以外は実施例3と同様の操作を行い、真球状樹脂

粒子分散物(E4)および真球状樹脂粒子(F4)を得た。この(E4)および(F4)の評価結果を表1に示す。

【0076】実施例5

実施例3において、分散相として(X-2)を使用した以外は実施例3と同様の操作を行い、真球状樹脂粒子分散物(E5)および真球状樹脂粒子(F5)を得た。この(E5)および(F5)の評価結果を表1に示す。

【0077】実施例6

実施例3において、分散相として(X-3)を使用した以外は実施例3と同様の操作を行い、真球状樹脂粒子分散物(E6)を得た。この(E6)の評価結果を表1に示す。

【0078】実施例7

実施例5において、細孔径9.5μm、細孔容積0.43ml/g、10φ×125mmのMPGガラス膜を用いた以外は実施例5と同様の操作を行い、真球状樹脂粒子分散物(E7)を得た。この(E7)の評価結果を表1に示す。

【0079】実施例8

実施例7において、分散相として(X-2)にn-ヘプタン7.5部を加えた分散相(X-4)を使用し、細孔径1.0μm、細孔容積0.42ml/g、10φ×125mmのMPGガラス膜を使用した以外は実施例5と同様の操作を行い、真球状樹脂粒子分散物(E8)を得た。この(E8)の評価結果を表1に示す。

【0080】比較例1

ビーカー内に(A-1)25部と(B-1)2.55部とを混合しておき、(C-1)250部を添加した後、ウルトラディスペルサー(ヤマト科学製)を使用し、回転数6000rpmで30秒間混合して分散を行った。得られた分散物にを用いて実施例1と同様の操作を行い、樹脂粒子分散物(E9)および樹脂粒子(F9)を得た。顕微鏡で確認したところ、部分的に変形した球状粒子および棒状粒子が含まれていることが確認された。この(E9)および(F9)の評価結果を表2に示す。

【0081】参考例1

比較例1で得た(F9)100部を、開孔径250μmのフルイと開孔径75μmのフルイを用いて篩別し、75~250μmの樹脂粒子(F10)53部を得た。この(F10)の評価結果を表2に示す。

【0082】

【表1】

実 施 例								
	1	2	3	4	5	6	7	8
樹脂粒子分散物	E1	E2	E3	E4	E5	E6	E7	E8
D-50 (μm)	148	127	128	340	124	131	57	7.5
ϵ	0.98	0.94	0.83	0.82	0.74	0.74	0.71	0.90
樹脂粒子	F1	-	F3	F4	F5	-	-	-
安息角 ($^{\circ}$)	35	-	34	33	32	-	-	-
スパチュラ角 ($^{\circ}$)	42	-	41	41	39	-	-	-

【0083】

【表2】

	比較例	参考例
	1	1
樹脂粒子分散物	E9	-
D-50 (μm)	140	-
ϵ	2.2	-
樹脂粒子	F9	F10
安息角 ($^{\circ}$)	43	35
スパチュラ角 ($^{\circ}$)	55	44

【0084】【評価方法】

①平均粒子径(D-50)および粒子径分布(ϵ)は、レーザー回折式粒子径分布測定装置【日機装(株)製】により測定した。 ϵ は、0に近づくほど粒子径分布がシャープなことを示す。

②安息角およびスパチュラ角は、ホソカワミクロン製バ

ウダーテスターで測定した。

【0085】

【発明の効果】本発明の真球状樹脂粒子分散物の製造方法および真球状樹脂粒子分散物もしくは真球状樹脂粒子は、下記の効果を有する。

1. 広い範囲の目標粒子径において、粒子径分布がシャープで且つ異形粒子のない真球状樹脂粒子を容易に得ることができる。
2. 特に、従来製造が困難であった平均粒子径50 μm 以上、更には、100 μm 以上で且つ粒子径分布のシャープな真球状粒子を得ることができる。
3. 樹脂粒子の分級等の操作を必要としないため、ロスがなく経済的である。
4. 従来のデッドポリマーの膜分散法に比べて、低分子量の樹脂前駆体を分散するために多量の有機溶剤を使用する必要がなく経済的である。
5. 粒子径分布がシャープで且つ真球状であるから、得られる粉体の粉体流動性が良好で取扱時の作業性がよい。
6. 粉体流動性が良好であるため、均一な厚みの塗膜や成型物が得られる。

上記効果を奏することから本発明の方法で得られる真球状樹脂粒子分散物または真球状樹脂粒子は、ホットメルト接着剤、芯地用接着剤、スエード調塗料、粉体塗料、スラッシュ成形用材料、各種充填剤、スペーサー、トナー等の工業用途に有用である。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. 7

C08G 59/42
59/50

識別記号

F1

C08G 59/66
C08J 3/03

7-コード(参考)

CFC

59/54

CFF

59/66

COBJ 3/075

CFC

CFF

// COBL 63:00

75:04

101:00

Fターム(参考) 4F070 AA46 AA53 CA01 CA16 CB03

GB05

4J034 CA01 CB03 CC22 CD01 DA01

DB03 DF01 DF11 DF14 DG00

DG03 DG04 DG16 DH00 HA02

JA12 JA42 QC04 QC05 RA07

RA08 SA01 SB01 SD02 SD03

4J036 AA01 DB15 DC02 DC22 DC28

DC41 DC48 DD02 HA13 JA01

JA03 JA06 KA03 KA06